

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde

der
hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Hermann Johannes Bauer
aus München

März 1958

Berichterstatter: Prof. Dr. Walther Gerlach
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Mai 1958

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München

**Über die Temperaturabhängigkeit
des elektrischen Widerstandes von Nickel-Kupfer-
und Nickel-Chrom-Legierungen
sowie von dünnen Nickel- und Palladium-
Aufdampfschichten, die ferromagnetische
Widerstandsanomalie und die Curie-Temperatur**

Von

HERMANN JOH. BAUER

Mit 20 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. September 1958)



Es wird an Nickel-Kupfer- und Nickel-Chrom-Legierungen, ebenso an dünnen Nickel- und Palladium-Aufdampfschichten die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes gemessen und nach einer quantitativen Beziehung zwischen ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung gesucht.

A. Nickel-Kupfer- und Nickel-Chrom-Legierungen

Die Arbeit von GERLACH, BITTEL und VELAYOS¹ zeigt, daß sich die „ferromagnetische Widerstands-Anomalie“ für reines Nickel quantitativ erfassen läßt, wenn man die r - t -Kurven ($r = R/R_0$ *) des Nickels (Ni) und des Palladiums (Pd), das in der gleichen Spalte des periodischen Systems wie Ni steht, aber nicht ferromagnetisch ist, durch einfache Maßstabanpassung oberhalb der Curie-Temperatur (CT) zur Deckung bringt und den Widerstandsverlauf des Pd unterhalb der CT als Widerstandsverlauf des Ni deutet, wie er sich ohne Auftreten der spontanen Magnetisierung einstellen würde. Darüber hinaus ließ sich der Widerstandsverlauf des Pd von 400° C bis -80° C durch eine Extrapolationsparabel darstellen, die mit der Widerstandskurve des Ni im paramagnetischen Gebiet weitreichend übereinstimmt.

Die Differenz $\delta r (= \delta R/R_0)$ der Pd- (bzw. Extrapolations-) Kurve und der Ni-Kurve — die „ferromagnetische Widerstands-Anomalie“ — steht mit der spontanen Magnetisierung (σ), wie GERLACH, BITTEL und VELAYOS ferner zeigen konnten, in folgendem Zusammenhang: $\delta r = \frac{\delta R}{R_0} = \frac{R_{\text{Pd}} - R_{\text{Ni}}}{R_0} = b(t)\sigma^2$, wobei $b(t)$ oberhalb 400° C nahezu konstant ist und

* R, R_0 sind um den Vogt-Matthiessenschen Restwiderstand verminderte Widerstände.

¹ GERLACH, W., H. BITTEL u. S. VELAYOS: Ber. bayer. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Abt. 1936.

unter 100° C bis zum absoluten Nullpunkt annähernd linear gegen Null geht.

Ziel dieses ersten Teiles ist es, Ni-Cu- und Ni-Cr-Legierungen nach entsprechenden Gesichtspunkten gemeinsam mit dem reinen Ni zu behandeln, um die angegebene Beziehung zwischen ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung für reines Ni auf allgemeinere Gültigkeit hin zu prüfen. — Weiter soll eine Grundlage zur Beurteilung und Behandlung analoger Meßergebnisse an dünnen Ni- (und Pd-) Schichten im zweiten Teil geschaffen werden.

I. Meßergebnisse

Magnetisierungsmessungen von KUNKEL² an Legierungen zeigen neben verringerter Sättigungsmagnetisierung (I_∞) und kleinerer CT(θ) in von GERLACH³ eingeführter reduzierter Darstellung $-I/I_\infty$ in Abhängigkeit von T/θ — bei 10% Cu- bzw. 2% Cr-Gehalt noch keine wesentliche, bei 20% Cu- bzw. 4% Cr-Gehalt eine deutliche Abweichung von den entsprechenden Werten des reinen Ni^{4,5}.

Die an identischem Probenmaterial [Ni + 10(20)% Cu, Ni + 2(4)% Cr] mit der in Teil B erwähnten Apparatur durchgeführten R - t -Messungen zwischen -185 und 400° C zeigen den tieferen CT entsprechende nur bis zu tieferen Temperaturen reichende ferromagnetische Widerstandsanomalien (Fig. 1)⁶.

Es wird sich ergeben, daß auch im Widerstandsverhalten das hochlegierte vom reinen Material abweicht.

II. Auswertung der Meßergebnisse

1. *Die ferromagnetische Widerstandsanomalie und ihre Reduktion.* Zur gemeinsamen quantitativen Erfassung der ferromagnetischen Widerstandsanomalie bei dem legierten und dem reinen Ni erwies es sich als zweckmäßig — von der engen Bindung an die Pd-Analogie zunächst abweichend — den Widerstandskurven der einzelnen Legierungen Parabeln zuzuordnen, die sich einerseits über einen weiten Temperaturbereich mit dem paramagnetischen Ast der Widerstandskurve decken und andererseits bei $r=0$ durch den absoluten Nullpunkt gehen.

² KUNKEL, I.: Phys. Inst. Univ. München 1949, unveröffentlicht.

³ GERLACH, W.: Z. Metallkde. **30**, 77 (1938); **38**, 275 (1947); **40**, 281 (1949).

⁴ TORKAR, K., u. H. GÖTZ: Z. Metallkde. **46**, 371 (1955).

⁵ KRANZ, J., u. C. BODEWIG [Z. Physik **142**, 396—400 (1955)] erklären diese Abweichung am Beispiel einer Ni-Cu-Legierung mit der Tatsache, daß eine ideale Homogenisierung des Mischkristalls prinzipiell unerreichbar ist.

⁶ Vgl. auch R - t -Messung an Ni-Cu-Legierungen zwischen 0° C und 400° C von SVENSSON. Ann. d. Phys. **22**, 97 (1935).

Diese errechneten Extrapolationsparabeln definieren einen fiktiven Widerstandsverlauf des reinen Ni und der Legierungen *ohne* Auftreten der spontanen Magnetisierung (Fig. 1):

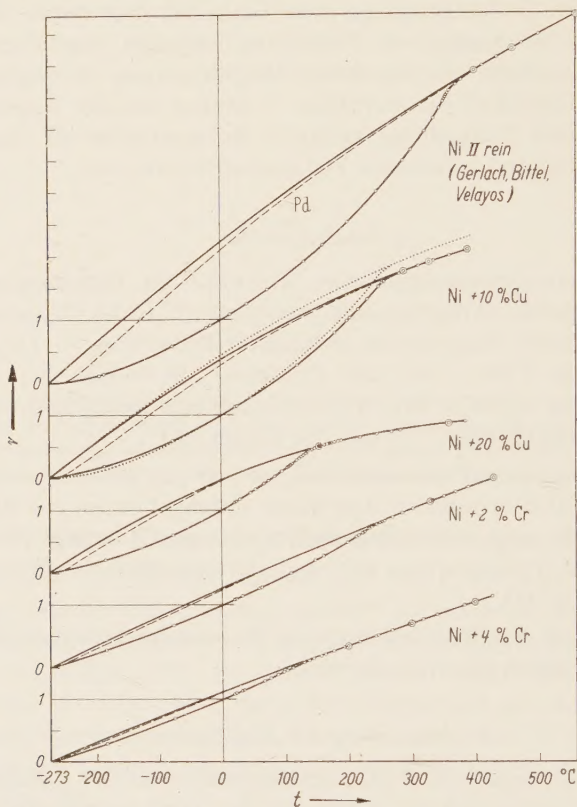


Fig. 1. $r = R/R_0$ von Nickel, Nickellegierungen und Palladium in Abhängigkeit von der Temperatur sowie paramagnetische Extrapolationsparabeln

Ni_{II} (rein):

$$r_{\text{ex}} = 5,781 + 5,13 \cdot 10^{-3} \cdot (t - 560) - 2,184 \cdot 10^{-6} \cdot (t - 560)^2,$$

NiCu_{10%}:

$$r_{\text{ex}} = 3,4 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot (t - 330) - 3,75 \cdot 10^{-6} \cdot (t - 330)^2,$$

NiCu_{20%}:

$$r_{\text{ex}} = 2,36 + 8,22 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 360) - 4,58 \cdot 10^{-6} \cdot (t - 360)^2,$$

NiCr_{2%}:

$$r_{\text{ex}} = 3,00 + 3,71 \cdot 10^{-3} \cdot (t - 430) - 7,94 \cdot 10^{-7} \cdot (t - 430)^2,$$

NiCr_{4%}:

$$r_{\text{ex}} = 2,196 + 3,42 \cdot 10^{-3} \cdot (t - 300) - 7,19 \cdot 10^{-7} \cdot (t - 300)^2.$$

Die Differenz δr der Extrapolationsparabeln und der Ni-Legierungskurven ist analog zum Falle des reinen Ni im Rahmen der Genauigkeit der Extrapolationsbetrachtung und der Messung ausschließlich durch den Ferromagnetismus bedingt. In Fig. 2 sind die δr -Werte aller Proben in Hinblick auf den Vergleich mit den reduzierten I - t -Messungen von KUNKEL über T/Θ aufgetragen und auf $\delta r_{\max}$ bezogen, d.h. es ist $\delta r/\delta r_{\max} = \delta R/\delta R_{\max} = 1$ gesetzt. Die Darstellung ist aus einzelnen Werten der Meßtabelle in Verbindung mit den zugehörigen Extrapolationswerten errechnet.

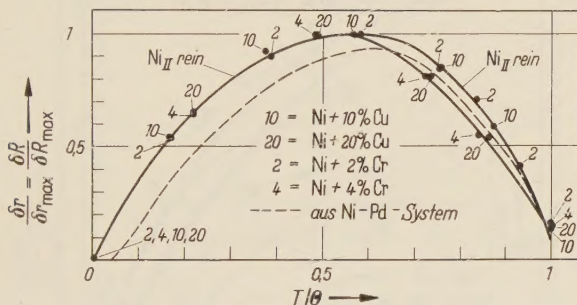


Fig. 2. Die ferromagnetische Widerstandsanomalie des Nickels und der Nickellegierungen in reduzierter Darstellung

Man erkennt folgendes: zwischen $T/\Theta = 0$ und etwa dem T/Θ -Wert von $\delta r_{\max}$ fallen die $\delta r/\delta r_{\max}$ -Kurven der Legierungen und des reinen Ni praktisch zusammen.

Zwischen dem T/Θ -Wert von $\delta r_{\max}$ und $T/\Theta = 1$ (CT) spalten sich die Kurven der Legierungen deutlich in zwei Äste auf. Während die Werte von Ni + 10% Cu und Ni + 2% Cr in die Nähe der Kurve des reinen Ni fallen, liegen die Werte von Ni + 20% Cu und Ni + 4% Cr wesentlich tiefer. Zur Kontrolle wurden Extrapolationsparabeln für extrem abweichende Extrapolationen der Legierungskurven von -185 bis -273°C errechnet (vgl. z. B. punktierte Kurve bei Ni + 10% Cu, Fig. 1). Es ergab sich kein wesentlicher Einfluß auf die $\delta r/\delta r_{\max}$ -Darstellung Fig. 2. Auch bei den Kurven der hochlegierten Proben konnte durch extreme Veränderung der Extrapolation bis -273°C kein Zusammenfallen mit der Kurve des reinen Materials erzielt werden.

Diese Aufspaltung der nur vom Ferromagnetismus abhängigen $\delta r/\delta r_{\max}$ -Werte ist daher als reell anzusehen und bestätigt die analoge Beobachtung bei den Magnetisierungsmessungen (s. Abschn. I). Offensichtlich läßt sich die „Form“ der ferromagnetischen Widerstandsanomalie zur Beurteilung des Ferromagnetismus heranziehen.

2. Die Palladium-Analogie. Fig. 1 zeigt — der Kurve des reinen Ni zugeordnet — noch die Widerstandskurve des Pd (oben), wie sie

aus Messungen von GERLACH, BITTEL, VELAYOS und CONYBEARE⁷ bekannt ist. Ihr Verlauf beschreibt das wahrscheinliche Widerstandsverhalten eines fiktiven nichtferromagnetischen Ni (s. oben).

Die entsprechenden $\delta r/\delta r_{\max}$ -Werte [auch hier $\delta r_{\max} = (r_{\text{ex}} - r_{\text{Ni II}})_{\max}$] sind in Fig. 2 gestrichelt eingezeichnet. Will man die durch die Pd-Analogie gegebene Korrektur, die vor allem bei tiefen Temperaturen wirksam ist, auf die Legierungen übertragen, so ist dies durch rückläufige

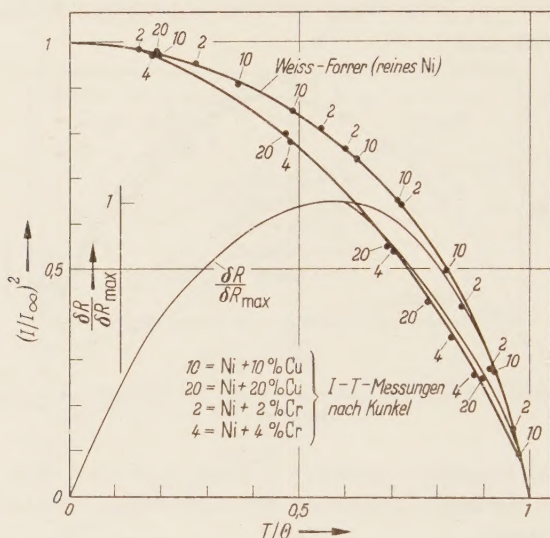


Fig. 3. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Nickel und Nickellegierungen und die ferromagnetische Widerstandsanomalie in reduzierter Darstellung

Auswertung der Fig. 2 unter Bezugnahme auf die Pd-Ni_{II}-Kurve (gestrichelt) folgendermaßen möglich: Man multipliziert die $\delta r/\delta r_{\max}$ -Werte der gestrichelten Kurve mit dem zu den einzelnen Legierungen gehörigen $\delta r_{\max}(\text{Leg})$ und addiert die so erhaltenen korrigierten δr -Werte bei der zugehörigen Temperatur $T = T/\Theta \cdot \Theta_{\text{Leg}}$ zu den entsprechenden r -Werten der Legierung.

Die auf diese Weise korrigierten Kurven sind in Fig. 1 bei den Legierungen ebenfalls gestrichelt eingetragen.

3. Die Beziehung zwischen ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung. In Fig. 3 konnte die $\delta r/\delta r_{\max}$ -Darstellung der Fig. 2 in die reduzierte I - t -Darstellung nach KUNKEL durch Wahl geeigneter Ordinatenmaßstäbe so projiziert werden, daß sich die einander entsprechenden Kurvenäste der beiden Darstellungen zwischen etwa $T/\Theta = 0,6$ und $T/\Theta = 1$ befriedigend decken.

⁷ Vgl. BECKER, R., u. W. DÖRING: Berlin: Springer 1939.

Dies bedeutet, daß das Verhältnis

$$B(T/\Theta) = \frac{\delta R / \delta R_{\max}}{(I/I_{\infty})^2} \quad (1)$$

in diesem Bereich als konstant anzusehen ist. Für den gesamten Temperaturbereich von $T/\Theta = 0$ bis $T/\Theta = 1$ ließ sich aus den einzelnen Meßwerten für $B(T/\Theta)$ die Darstellung Fig. 4 errechnen, wobei $B(T/\Theta)$ unterhalb $T/\Theta = 0,6$ angenähert linear gegen Null geht. Die Streuung der

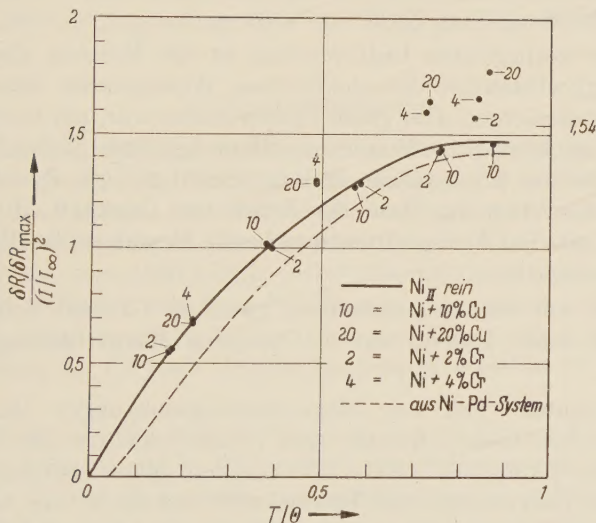


Fig. 4. Das Verhältnis von ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung von Nickel und Nickellegierungen in Abhängigkeit von T/Θ

B -Werte, vor allem der hochlegierten Proben, dürfte auf der Fehlerempfindlichkeit der T/Θ -Reduktion im steilen Teil der $(I/I_{\infty})^2$ - bzw. $\delta r / \delta r_{\max}$ -Kurve beruhen.

Die gestrichelte Kurve ergibt den B -Verlauf gestützt auf die Pd-Analogie.

Der Zusammenhang zwischen ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung ist also bei den untersuchten Legierungen und dem reinen Nickel gemeinsam durch den Ausdruck (1) angenähert zu beschreiben.

B. Nickel- und Palladium-Aufdampfschichten

Messungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes über größere Temperaturbereiche (von 0 bis 400°C) von

COLOMBANI⁸ an kathodenzerstäubten Nickelschichten mit Dicken von etwa 14000 Å bis zu einigen 100 Å herab zeigten wegen ihres lockeren Gefüges bis herauf zu 2000 Å negativen Temperaturkoeffizienten (α) und erst bei 5000 Å 50% und bei 14000 Å 65% des α -Wertes des kompakten Nickel.

In neueren Arbeiten von CRITTENDEN und HOFFMAN⁹ ist nur der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen -10°C und $+50^{\circ}\text{C}$, bezogen auf $+20^{\circ}\text{C}$, in Abhängigkeit von der Schichtdicke an Aufdampf-Nickelschichten bis zu 22 Å herab angegeben. Bei 2000 Å wird 90% des α -Wertes des kompakten Nickel erreicht.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Messung des wahren Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes dünner Aufdampf-Nickelschichten über *große Temperaturbereiche*, um festzustellen, ob sich die am kompakten Ferromagnetikum bekannte Anomalie bei der Curie-Temperatur (CT) auch an dünnen Schichten zeigt. Zum Vergleich und zur Auswertung im Sinne der Arbeit von GERLACH, BITTEL und VELAYOS (vgl. Teil A) dienen entsprechende Messungen an Palladium-Aufdampfschichten.

Hiermit soll ein Zusammenhang zwischen CT und Schichtdicke und damit deren Einfluß auf die spontane Magnetisierung gesucht werden.

Experimentell¹⁰ hat mit Magnetisierungsmessungen DRIGO¹¹ an elektrolytischen Eisen-, Kobalt- und Nickel-Schichten bis 50 Å eine Abnahme der CT mit der Schichtdicke erhalten. Messungen der Magnetisierung von CRITTENDEN und HOFFMAN^{9,12} und EICH¹³ an Aufdampf-Ni-Schichten schließen sich an DRIGOs Ergebnisse bis zu 20 Å-Schichten

⁸ COLOMBANI, A.: „Propriétés magnétiques des lames minces“. Mémorial des sciences phys. 1955. Zwei weitere Arbeiten von COLOMBANI und GOUREAUX [C.R. Acad. Sci. Paris **246**, 741, 1979 (1958)] wurden dem Verfasser erst nach Abschluß dieser Arbeit bekannt und konnten nicht mehr berücksichtigt werden.

⁹ CRITTENDEN, E.C., u. R.W. HOFFMAN: Rev. Mod. Phys. **25**, 310 (1953). — Phys. Radium **17**, 220 (1956).

¹⁰ Die theoretische Voraussage für das Verschwinden der spontanen Magnetisierung in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtdicke wurde von M. J. KLEIN und R. S. SMITH [Phys. Rev. **81**, 378 (1951)] durch eine Erweiterung der Blochschen Spinwellentheorie [Z. Physik **61**, 206 (1930)] — daher nur für tiefe Temperaturen gültig — gegeben; sie finden entgegen den Berechnungen von BLOCH und WEISS [Phys. Rev. **74**, 1493 (1948)], daß auch ein zweidimensionales Gitter ferromagnetisch sein kann. H. ECKSTEIN [Phys. Rev. **80**, 122 (1950)] und G. HEBER [Ann. d. Phys. **11**, 48 (1953)] kommen zu dem gleichen Ergebnis, letzterer sogar für ein eindimensionales Gitter.

¹¹ DRIGO, A.: Nuovo Cim. **8**, 498 (1951).

¹² CRITTENDEN, E.C., u. R.W. HOFFMAN: J. Phys. Radium **17**, 270 (1956).

¹³ EICH, A.M.: Techn. Rep. No. 18, 1956, Dep. of Phys., Case insti. of techn., Cleveland, Ohio.

an. JENSEN und NIELSEN¹⁴ bestimmten die Magnetisierung von dünnen Aufdampf-Ni-Schichten und REINCKE¹⁵ von Aufdampf-Fe-Schichten bei Raumtemperatur: Sättigung zeigte sich erst über 11 Å Dicke. Sie erreichte auch bei 300 Å noch nicht den normalen Wert¹⁶.

Widerstandsmessungen dünner Schichten als Funktion der Temperatur sind im Gegensatz zu Magnetisierungsmessungen mit den üblichen Mitteln mit großer Empfindlichkeit möglich; die Schwierigkeit liegt hier in der Auswertung, da spezifischer Widerstand und Temperaturkoeffizient dünner Schichten nicht nur von der Dicke, sondern auch sehr vom Zustand (Herstellungsbedingungen und Vorgeschichte) der Schicht abhängen¹⁷.

I. Versuchsanordnung

Ni- und Pd-Schichten wurden bei Zimmertemperatur in einem Vakuum von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Torr auf Glas aufgedampft und ohne Unterbrechung des Vakuums einerseits ihre Enden durch weiteres Aufdampfen des gleichen Materials zu Kontakten verdickt, andererseits der übrige Teil durch eine etwa 1500 Å dicke SiO-Aufdampfschicht gegen Oxydation geschützt. Diffusion von Si in Ni war nicht anzunehmen, da auch bei den 33 Å-Schichten durch Erhitzen bei 400° C gegenüber 260° C keine Verschiebung der CT nach tieferen Temperaturen eintrat (s. unten, vgl. auch¹⁸).

Die Dicken der Ni- und Pd-Schichten von 30 bis 300 Å wurden auf Grund der Durchlässigkeit (für weißes Licht) Diagrammen einer Arbeit von W.L. BOND¹⁹ entnommen, dessen Schichten im gleichen Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr wie die Schichten dieser Arbeit hergestellt waren; die Dicke der dicksten Schicht kann nur schätzungsweise mit 500 Å angegeben werden. Doch genügt dies wegen der logarithmischen Abhängigkeit der im folgenden behandelten Größen von der Schichtdicke. Oberflächenrauigkeiten (vgl. ⁹) würden eine größere als die wahre Schicht-

¹⁴ JENSEN, H.H., u. A. NIELSEN: Trans. Dänish Acad. Techn. Sci. Nr. 2, 1953, S. 3. (Bericht im Chem. Zentralblatt Nr. 20, 19. Mai 1954.)

¹⁵ REINCKE, W.: Z. Physik **137**, 169—174 (1954).

¹⁶ HELLENTHAL, W. [Z. Physik **151**, 421—430 (1958)] stellt eine Abnahme der ferromagnetischen Widerstandsänderung mit abnehmender Schichtdicke fest.

¹⁷ MEYER, H.: Physik dünner Schichten, Bd. II. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1955.

¹⁸ CRITTENDEN, E.C., u. R.W. HOFFMAN: [J. Phys. Radium **17**, 179 (1956)] („Techniques de production de films . . .“) stellten auf Grund von Widerstandsmessungen fest, daß 200 Å dicke SiO-Deckschichten für Ni einen sehr guten Oxydationsschutz, selbst bei Lagerung an Luft, darstellen (vgl. auch Diskussion: M. VODAR).

¹⁹ BOND, W.L.: „Notes on solution of problems in odd job vapor coating“, Bell Telephone System, Monograph 2302, veröff.: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 429 (1954).

dicke liefern. Die grundsätzlichen Schlußfolgerungen werden daher hiervon nicht berührt.

Die Widerstandsmessung erfolgte in einer Brückenordnung, und zur Temperaturmessung diente ein Eisen-Konstantan-Thermoelement.

II. Meßergebnisse

1. *Spezifischer Widerstand und Temperaturkoeffizient.* Die Ni- und Pd-Schichten zeigen einen viel höheren spezifischen Widerstand (ρ), mit zunehmender Schichtdicke abnehmend, der bedeutend kleinere Temperaturkoeffizient (α) nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu, beide ohne

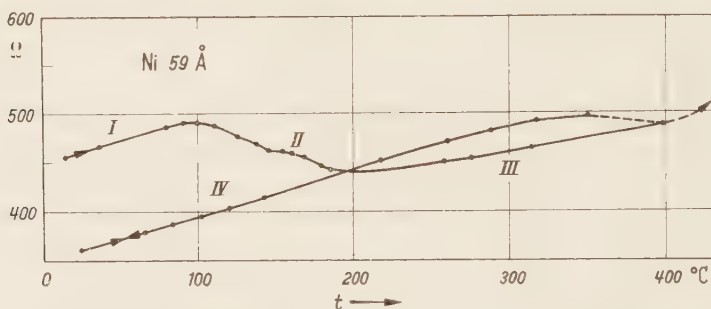


Fig. 5. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einer zunächst ungetemperten Nickelschicht

bis 500 Å den Wert des kompakten Materials zu erreichen. Die anomalen ρ - und α -Werte stammen offenbar von der Fehlordnung des Schichtgefüges. Auch Restgaseinlagerungen und die Notwendigkeit, derartig dünne Schichten auf einem Trägermaterial niederzuschlagen, können eine Rolle spielen. Temperung führt im allgemeinen zur Abnahme von ρ und Erhöhung von α . — Im Gegensatz zu den dickeren Schichten war bei der 33 Å-Schicht durch Steigerung der Temperatur von 260 auf 400° C keine weitere Senkung von ρ möglich.

Die R - t -Abhängigkeit einer zunächst ungetemperten Schicht führt zum Kurventypus der Fig. 5 (Beispiel einer 59 Å-Ni-Schicht). Dem üblichen Widerstandsanstieg bei Temperaturzunahme (I) überlagert sich eine Widerstandsabnahme (II) durch allmähliche Konsolidierung der Schicht (Verschwinden von Störstellen, Normalisierung des Gitters). Bei weiterem Anstieg der Temperatur steigt der Widerstand wieder an (III), bis die Probe zerstört wird (gestrichelt). Spannungen in der Schicht führen zum Zerreißen. Damit ist die Möglichkeit einer Temperung beschränkt. Im Beispiel Fig. 5 ist der — auch schichtdickenabhängige (vgl. ¹⁷ und ¹⁸) — Leitfähigkeitsgewinn durch Erhitzen noch unter 300° C beendet.

Die Schichten können dennoch reproduzierbare Eigenschaften haben. Läßt man nämlich die Temperatur absinken, bevor die Probe zerstört

ist, so stellt sich im allgemeinen ein Kurventyp ein, der der R - t -Abhängigkeit des kompakten Metalls entspricht, welche nun bei erneuter Erwärmung reversibel durchlaufen wird (Fig. 5, IV).

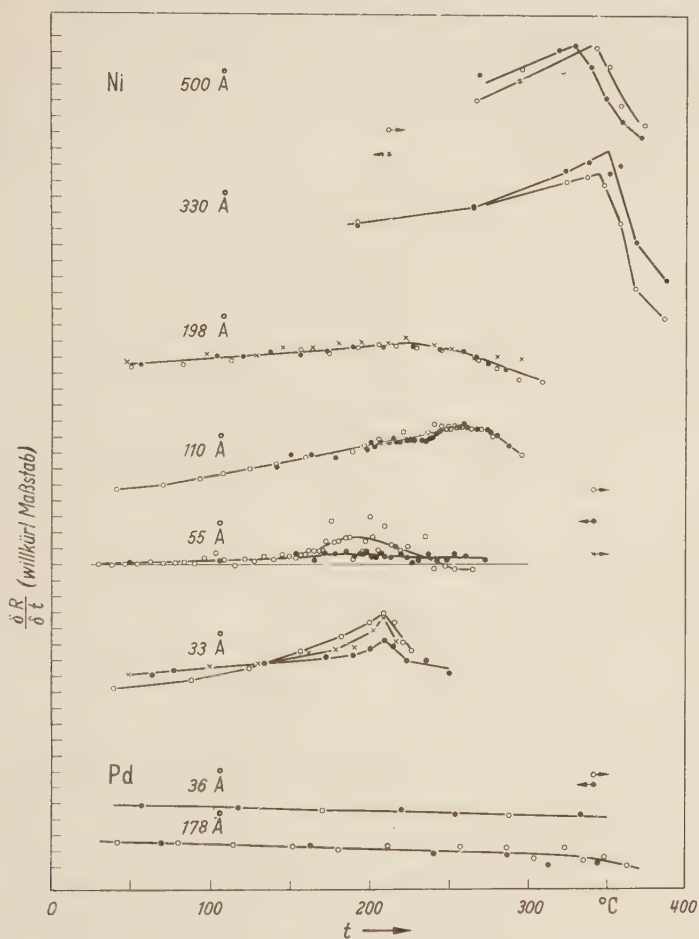


Fig. 6. dR/dt von Nickel- und Palladiumschichten in Abhängigkeit von der Temperatur

2. *Vogt-Matthiessensche Regel.* Fig. 5 verweist auf die Gültigkeit der Vogt-Matthiessenschen Regel für dünne Schichten hinsichtlich der Temperaturunabhängigkeit lediglich strukturbedingter Zusatzwiderstände: Der Anfangsteil (I) der Kurve (Schicht noch ungetempert) liegt parallel zum tiefergelegenen Endteil (IV) (Schicht getempert).

Die Anwendbarkeit der Vogt-Matthiessenschen Regel ist die Grundlage für die in Abschn. III, 1 gezeigte Reduktion (vgl. ¹⁷).

3. *Curie-Temperatur.* Wegen der bekannten Bedenken, die man der Zuverlässigkeit einer R - t -Messung an einer dünnen Schicht entgegenbringen muß, war es zunächst erforderlich, die Reproduzierbarkeit der Kurven zu prüfen. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Proben vorzutempnen und den rückläufigen Kurven in erster Linie Beachtung zu schenken, da bei ihnen irreversible Verformung nicht mehr zu erwarten ist.

Fig. 6 zeigt differenzierte Widerstandskurven (dR/dt) einiger Ni- und Pd-Schichten zwischen 500 und 30 Å. (Meist wurde graphisch, bei

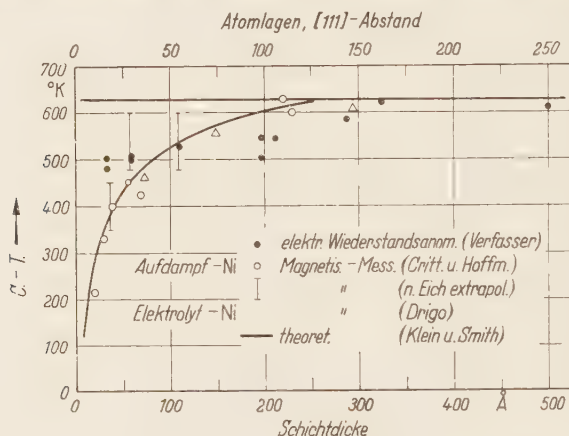


Fig. 7. Die Curie-Temperatur in Abhängigkeit von der Schichtdicke

schwach ausgeprägten Kurven nach der Meßtabelle numerisch differenziert.)

In allen Fällen hat der wahre Temperaturkoeffizient dR/dt bei Ni ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum, während dies bei Pd fehlt. Es ergibt sich damit ein deutlicher Unterschied zwischen den Ni- und Pd-Schichten, wie er am kompakten Material bekannt ist. Dies bestätigt die Zuverlässigkeit des Meßvorganges weitgehend.

Sieht man nun die beobachteten Wendepunkte als Curie-Punkte an und trägt man sie in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf, so gelangt man zur Darstellung der Fig. 7. — Zum Vergleich sind CT eingetragen, die DRIGO¹¹ an elektrolytischen und CRITTENDEN und HOFFMAN^{9,12} an aufgedampften Ni-Schichten in diesem Dickenbereich auf Grund von Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur angeben. Außerdem wurden aus Magnetisierungsmessungen von EICH¹³ (zwischen 10° K und 20° C) durch Extrapolation geschätzte CT-Bereiche eingetragen.

Die Abhängigkeit des Gesamtverlaufes (Krümmung) der R - t -Kurve von der Schichtdicke ist Gegenstand des nächsten Abschnittes.

III. Auswertung der Meßergebnisse

1. *Reduktion.* Bis jetzt wurde festgestellt, daß sich auch bei dünnen Ni-Schichten aus der Anomalie der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ein Abfall der CT mit abnehmender Schichtdicke erkennen läßt. Es entsteht nun die weitere Frage, ob auch der Gesamtverlauf der R - t -Kurven der Ni- (und auch Pd-) Schichten einen sinnvollen Vergleich mit dem R - t -Verlauf beim kompakten Material gestattet.

Zur Beantwortung dieser Frage ist es zweckmäßig, die R - t -Beziehung* der einzelnen Schichten und von $Ni_k(Pd_k)$ durch Division der R' -Werte durch z. B. $R' = R'_0$ bei 0°C in einem R'/R'_0 - t -Diagramm zusammenzufassen: Fig. 8, Ni-Beispiel (schematisch). Hierbei läßt sich nun eine durch den hohen Restwiderstand bedingte, mit abnehmender Schichtdicke zunehmende Abweichung der Schichtkurven von der Kurve des kompakten Materials erkennen.

Da $\frac{R'}{R'_0} = \frac{R+Z}{R_0+Z}$, beträgt in dieser Darstellung der durch Extrapolation

von 0°C bis 0°K zu ermittelnde Ordinatenabschnitt $\lambda = \frac{Z}{R_0+Z}$ (Z = Temperaturunabhängiger Restwiderstand = Ordinatenabschnitt bei 0°K im R' - T -Diagramm).

Wird $Z=0$, dann geht die Widerstandskurve bei 0°K im R - T -Diagramm durch $R=0$, bzw. im R/R_0 - T -Diagramm (Fig. 8) durch $r = R/R_0 = 0^{20}$.

(Eine Verlagerung der reduzierten Kurven im Sinne der Fig. 8 ist gleichbedeutend mit einer Parallelverschiebung der Widerstandskurven im R - T -Diagramm.)

Man erhält „wahre“ Krümmungsverhältnisse, wenn man bei den Schichten die Restwiderstände im Sinne der Vogt-Matthiessenschen Regel (vgl. B, II, 2) eliminiert, d. h. ihre Widerstandskurven so transformiert, daß ihre Extrapolationen bei 0°K durch $r=0$ gehen.

* R' , R'_0 sind mit Vogt-Matthiessenschem Restwiderstand behaftete Widerstände.

²⁰ Vgl. auch Reduktionsformeln bei GERLACH, W., H. BITTEL und S. VELAYOS (l. c.).

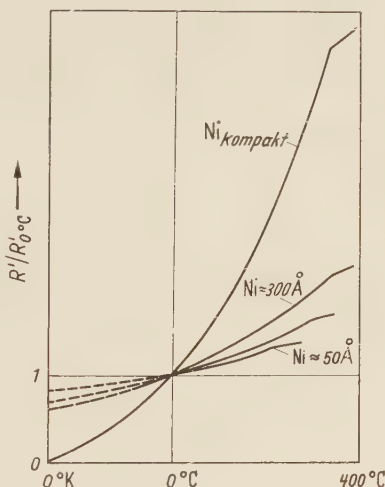


Fig. 8. Schema der Temperaturabhängigkeit von $R'/R'_0 = R + Z/R_0 + Z$ (Z = temperaturunabhängiger Restwiderstand) von Schichten verschiedener Dicke

Bis herab zu etwa $300 \text{ \AA}$ ließen sich die Ni-Schichtkurven (vgl. Fig. 9, Ni_{330} , Ni_{500}) durch die Reduktionsformel

$$r_{\text{kompakt}} - 1 = a(r'_{\text{Schicht}} - 1) \quad (1)$$

und durch Wahl je eines geeigneten Wertes für a mit der restwiderstandsfreien r - t -Kurve von Ni_k (Ni_{11} , Teil A) im ganzen zur Verfügung stehenden Temperaturbereich praktisch zur Deckung bringen. Die Reduktion entspricht in diesem Fall einer Elimination des Restwiderstandes.

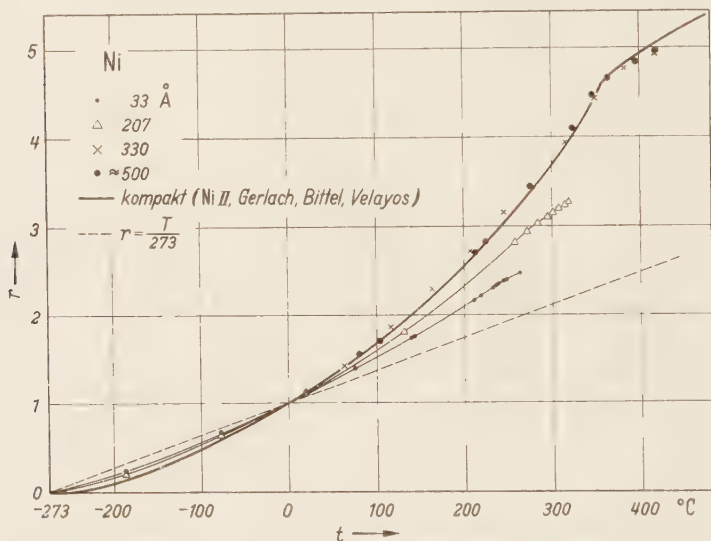


Fig. 9. Restwiderstandsfreie r - t -Kurven von kompaktem Nickel und dünnen Nickelschichten

Der Anschluß an die Verhältnisse des kompakten Ni ist damit gegeben.

Bei den dünneren Schichten (unter etwa $300 \text{ \AA}$) ist schon wegen der tieferen CT keine Übereinstimmungsmöglichkeit mit Ni_k für den gesamten r - t -Verlauf zu erwarten; ihre Kurven ließen sich nicht durch die Reduktionsformeln (1) an Ni_k anpassen und zeigten einen weniger gekrümmten r - t -Verlauf.

Bei der 207 und der $33 \text{ \AA}$ dicken Schicht konnte auf Grund von Tieftemperaturmessung und Extrapolation bis 0° K der Restwiderstand ermittelt und eliminiert werden. In reduzierter Darstellung (Fig. 9) erkennt man, daß die auf diese Weise vom Restwiderstand befreiten Kurven gegenüber der Kurve des kompakten Ni eine deutliche, mit der abnehmenden Schichtdicke abnehmende Krümmung zeigen.

Im Fall der Pd-Schichten ergab sich ein entsprechendes Reduktionsbild (Fig. 10). Die Krümmung der r - t -Kurven ist bei den Pd-Schichten

naturgemäß weit unausgeprägter als bei Ni, das mit abnehmender Schichtdicke vor allem seine — die starke Krümmung des r - t -Verlaufs bedingende — spontane Magnetisierung verliert. Aber es ist deutlich zu erkennen, daß auch die dünne Pd-Schicht gegenüber dem kompakten Pd eine weit weniger gekrümmte r - t -Kurve aufweist.

2. Die ferromagnetische Widerstandsanomalie. Die erwähnte Verringerung der Krümmung der r - t -Kurven sowohl bei Ni- als auch bei Pd-Schichten veranlaßt, die in Teil A genannte Pd-Analogie auch auf

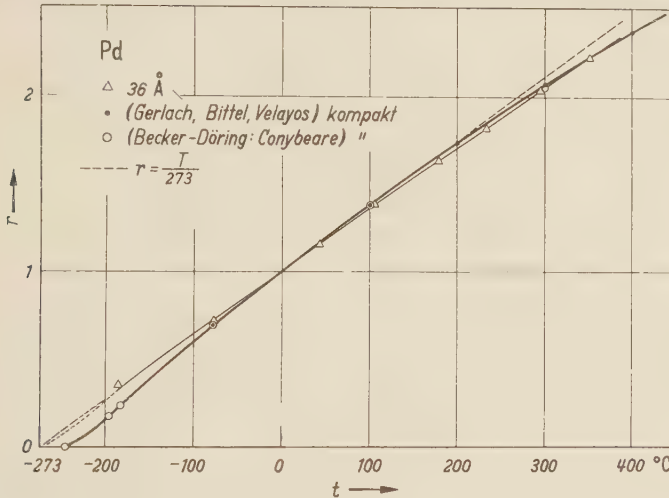


Fig. 10. Restwiderstandsfreie r - t -Kurven von kompaktem Palladium und einer dünnen Palladiumschicht

dünne Schichten zu übertragen. In diesem Sinne sind in Fig. 11 zum Vergleich mit dem kompakten Fall (vgl. Teil A, Fig. 1) r - t -Kurven etwa gleich dünner Ni- und Pd-Schichten (mit 33 und 36 Å Dicke) so einander zugeordnet, daß sie sich im paramagnetischen Gebiet überlagern und ihre Extrapolationen sich bei 0° K treffen. Auch hier ließ sich der r - t -Verlauf des Pd unter Vernachlässigung der Abweichung bei tiefen Temperaturen durch eine Parabel $r = 2,806 + 4,13 \cdot 10^{-3} \cdot (t - 350) - 6,02 \cdot 10^{-7} (t - 350)^2$ darstellen.

Fig. 11 zeigt die bereits in Fig. 9 zu erkennende deutliche Abnahme der ferromagnetischen Widerstandsanomalie bei der dünnen Schicht.

(Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man die r - t -Kurven der Ni-Cr-Legierungen (Teil A, Fig. 1) mit der Kurve des reinen Ni in einem Diagramm vereinigt.)

Wie bei den Legierungen in Teil A, Fig. 2, ist in Fig. 12 die ferromagnetische Widerstandsanomalie der dünnen Schichten bezogen auf $\delta r_{\max}$ über T/Θ aufgetragen. Die Darstellung enthält den $\delta r/\delta r_{\max}$ -Verlauf

der 33 und der 207 Å dicken Schicht zusammen mit den Werten des kompakten Materials, dem auf Grund von Fig. 9 auch die Schichten mit 330 und 500 Å Dicke entsprechen*.

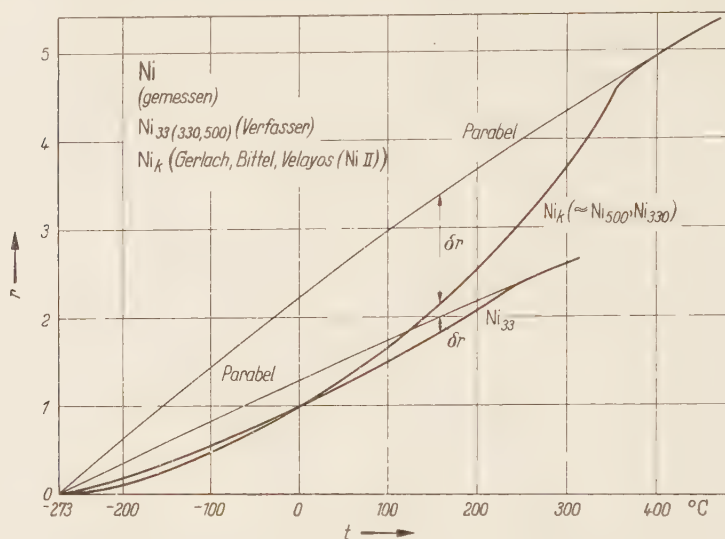


Fig. 11. Die ferromagnetische Widerstandsanomalie des kompakten Nickels (Ni_k) und einer dünnen Nickelschicht (Ni_{33}). Die beigefügten Zahlen geben die Schichtdicke in Å an

(Ein Vergleich mit den Legierungen ergibt für gleiche CT folgenden Unterschied: während die $\delta r / \delta r_{\max}$ -Werte von $Ni + 2\% Cr$ auf der

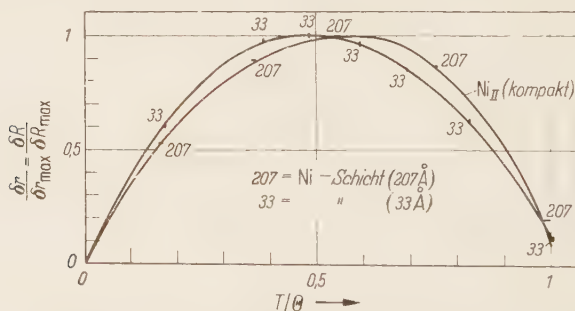


Fig. 12. Die ferromagnetische Widerstandsanomalie des kompakten Nickels und dünner Nickelschichten in reduzierter Darstellung

Kurve des reinen Ni liegen (Teil A, Fig. 2), weichen die Werte der 33 Å-Schichten etwa gleicher CT erheblich ab (Fig. 12). — Besonders deutlich wird der Unterschied, wenn man z.B. auf $T/\theta = 0,3$ reduziert. — Die

* Ersatz der Extrapolationsparabel durch eine Gerade ergibt nur einen geringen Fehler in Fig. 12.

erst bei den höher legierten Proben auftretende Abweichung erfolgt im gleichen Sinne wie die Abweichung der 33 Å-Schicht.)

3. Die Magnetisierungsmessungen von CRITTENDEN und HOFFMAN. Die Magnetisierungsmessungen von CRITTENDEN und HOFFMAN an Ni-Schichten von 20 bis 500 Å zeigen in reduzierter Darstellung (I/I_∞ gegen T/Θ), Fig. 13 eine mit abnehmender Schichtdicke zunehmende Abweichung von der Weiss-Forrer-Kurve (ausgezogen: ∞): während die Werte der 495 Å-Schicht noch in der Nähe der Weiss-Forrer-Kurve

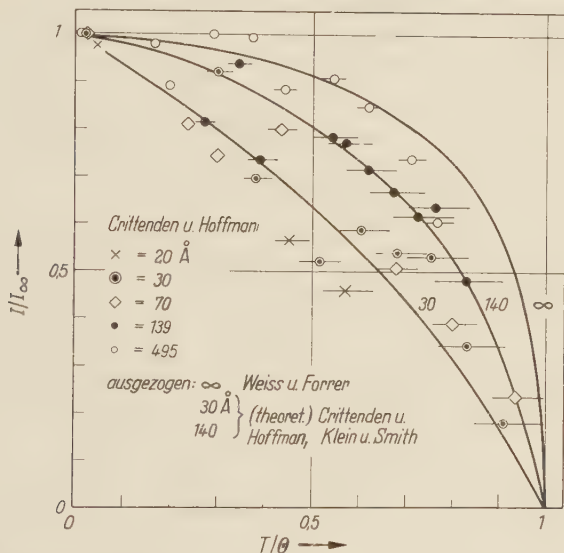


Fig. 13. Magnetisierungsmessungen von dünnen Nickelschichten und theoretische Kurven in reduzierter Darstellung

liegen, ist bei der 20 Å-Schicht bereits eine lineare I - T -Abhängigkeit erreicht. In Fig. 13 sind zu den Meßpunkten noch die Fehler (als Querstriche) eingetragen, die sich auf Grund der Extrapolation der CT ergeben*. Die beiden anderen ausgezogenen Kurven (140, 30) sind nach einem willkürlichen Verfahren von DRIGO (bzw. CRITTENDEN und HOFFMAN) modifizierte theoretische Kurven nach KLEIN und SMITH für 140 und 30 Å^{9,11}. Sie beschreiben die experimentellen Ergebnisse hinreichend und dienen in Fig. 14 als Bezugskurven.

(Wie bei den Widerstandsmessungen ergibt ein Vergleich mit den Legierungen einen erheblichen Unterschied: während die I/I_∞ -Kurven von

* Die I - T -Messungen von EICH (l. c.) zwischen etwa 10° K und 20° C eignen sich wegen der großen Extrapolation für eine T/Θ -Reduktion nicht. In I/I_∞ - T -Darstellung liegen seine Magnetisierungswerte entsprechender Schichtdicken höher als bei CRITTENDEN und HOFFMAN.

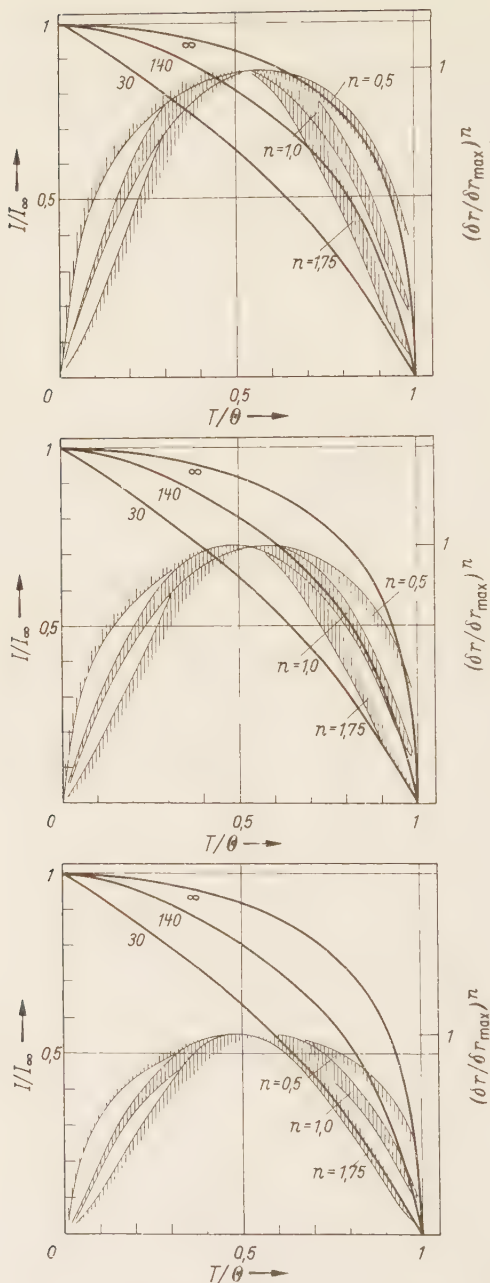


Fig. 14. Gegenüberstellung von spontaner Magnetisierung und ferromagnetischer Widerstandsanomalie

Ni + 4% Cr (und Ni + 20% Cu) z.B. bei $T/\Theta = 0,5$ nur etwa 4,5 % unter der Weiss-Forrer-Kurve des reinen Ni liegen, liegt die Kurve der 70 Å-Schicht von CRITTENDEN und HOFFMAN mit etwa gleicher CT bei $T/\Theta = 0,5$ bereits 24 % tiefer.)

4. Die Beziehung zwischen ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung. Zur Auffindung einer Beziehung zwischen ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung wird im folgenden der gleiche Weg wie bei den Legierungen (Teil A) beschritten, d. h. es werden die $\delta r/\delta r_{\max}$ -Kurven der Fig. 12 in die I/I_{∞} - T/Θ -Darstellung Fig. 13 projiziert.

Zur Darstellung der folgenden Untersuchung sei in Fig. 12 das Gebiet zwischen den Kurven der 33 Å-Schicht und des kompakten Materials als der Ort der $\delta r/\delta r_{\max}$ -Werte sämtlicher Schichten mit Dicken über etwa 33 Å angesehen.

Erhebt man nun die $\delta r/\delta r_{\max}$ -Werte der Fig. 12 zu fortlaufenden steigenden Potenzen n , beginnend mit $n = 0,5 \dots$, so wird dadurch die Darstellung Fig. 12 zu einer Folge von $(\delta r/\delta r_{\max})^n$ -Gebieten erweitert. Durch Projektion dieser $(\delta r/\delta r_{\max})^n$ -Gebiete auf die I/I_{∞} - T/Θ -Darstellung Fig. 13 bzw. 14

(schraffiert*) und Veränderung des Ordinatenmaßstabes lassen sich die $(\delta r/\delta r_{\max})^n$ -Gebiete ermitteln, die sich zwischen $T/\Theta = 0,6$ und $T/\Theta = 0,95$ mit den I/I_{∞} - T/Θ -Kurven optimal decken.

In Fig. 14 sind drei Fälle herausgegriffen, die zeigen, daß für die $(\delta r/\delta r_{\max})^n$ -Gebiete

mit $n = 0,5$

bei den dicken Schichten bzw. dem kompakten Material ($\approx 200 \text{ \AA}$ bis ∞)

mit $n = 1,0$ bei den mittleren Schichten ($\approx 140 \pm 60 \text{ \AA}$)

mit $n = 1,75$ bei dünneren Schichten (≈ 80 bis etwa $30 \text{ \AA}$)

Anpassung an die I/I_{∞} - T/Θ -Kurve möglich ist, d.h., daß zwischen $T/\Theta = 0,6$ und $T/\Theta = 0,95$ allgemein das Verhältnis

$$\frac{(\delta r/\delta r_{\max})^n}{I/I_{\infty}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{(\delta r/\delta r_{\max})}{(I/I_{\infty})^{1/n}}$$

konstant ist. (Um die Eindeutigkeit der Anpassung zu zeigen, sind in Fig. 14 auch die unbrauchbaren Fälle eingezeichnet.)

Für $n = 0,5$ liegt der Fall des kompakten Materials vor (vgl. Teil A, II, 3).

Analog zu den Legierungen ließ sich über den gesamten Temperaturbereich (von $T/\Theta = 0$ bis $T/\Theta = 1$) für das Verhältnis

$$B(T/\Theta) = \frac{\partial R}{\partial (I/I_{\infty})^{1/n}} \quad \text{mit} \quad n = 0,5 \quad n = 1 \quad n = 1,75 \quad (2)$$

die Darstellung Fig. 15 errechnen. Es zeigt sich, daß die drei B_n -Gebiete teilweise zusammenfallen und innerhalb der durch Fig. 15 gegebenen Gesamtstreuung

$$B(T/\Theta) \approx B(T/\Theta) \approx B(T/\Theta) \\ n = 0,5 \quad n = 1 \quad n = 1,75$$

gesetzt werden kann.

Der Zusammenhang zwischen ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung ließ sich daher bei den dünnen Nickelschichten bis zu etwa $30 \text{ \AA}$ Dicke über den gesamten Temperaturbereich durch den Ausdruck (2) annähern, wobei n mit zunehmender Schichtdicke abnehmend die oben angegebenen Werte durchläuft um mit dem Wert 0,5 den für das kompakte Material ermittelten Ausdruck (Teil A, II, 3) zu liefern.

* Wobei für $n = 0,5$ die Kurve des kompakten Materials, für $n = 1,75$ die Kurve der $33 \text{ \AA}$ -Schichten und für $n = 1$ beide Kurven ausgezogen sind.

5. Der korrigierte Temperaturkoeffizient. Die im Abschnitt B, III, 1 gezeigte Reduktion führte zum Kurvenbild Fig. 16, das Ni- und Pd-Messun-

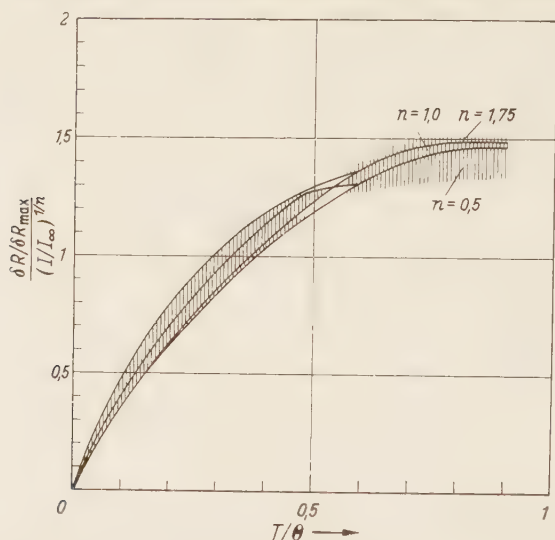


Fig. 15. Das Verhältnis von ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung in Abhängigkeit von T/θ

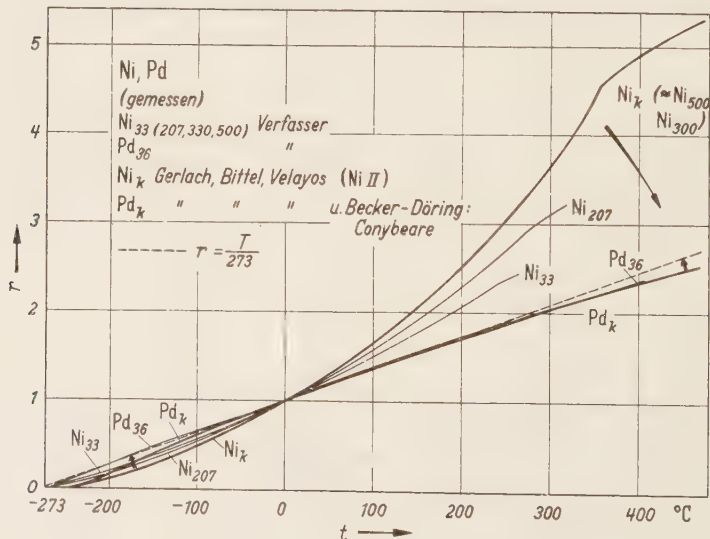


Fig. 16. r - t -Kurven von kompaktem Nickel (Ni_k) und Palladium (Pd_k) und von dünnen Schichten. Die beigefügten Zahlen geben die Schichtdicke in Å an

gen aus Fig. 9 und 10 in einem Diagramm vereinigt. — Man erkennt, daß sich (wie oben bereits erwähnt) die Ni- und die Pd-Kurven mit abneh-

mender Schichtdicke „entkrümmen“ und in ihrem Gesamtverlauf, der nur noch von den thermischen Schwingungen der Gitteratome herrührt, einer Geraden nähern, die durch $r = T/273$ gegeben ist.

Dieser Geraden liegen bekanntlich auch die r - t -Kurven der nicht-ferromagnetischen kompakten Metalle im allgemeinen näher als die der ferromagnetischen.

Es ist für das kompakte Material üblich, den mittleren Temperaturkoeffizient durch $\alpha = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{R_{100} - R_0}{100} \left[\frac{1}{^\circ\text{C}} \right]$ mit einem $R_0 = R'_0 - Z$, d. h. mit einem vom Restwiderstand Z freien Widerstand R_0 zu definieren (α hat daher für das reinste Material seinen höchsten Wert).

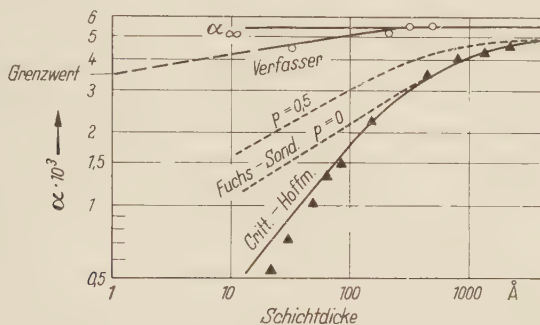


Fig. 17. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes von dünnen Nickelschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Entsprechend liefern die Schichtkurven in Fig. 16, die durch die Anwendung der Vogt-Matthiessenschen Regel vom Restwiderstand Z befreit sind, korrigierte mittlere Temperaturkoeffizienten α , die mit abnehmender Schichtdicke dem Grenzwert $\alpha = \frac{1}{273} \left[\frac{1}{^\circ\text{C}} \right] = 3,66 \cdot 10^{-3} \left[\frac{1}{^\circ\text{C}} \right]$ zustreben. Zum Vergleich mit theoretischen Kurven von FUCHS und SONDHEIMER (vgl. ^{9,17}) und Meßwerten von CRITTENDEN und HOFFMAN⁹ sind in Darstellung Fig. 17 mittlere Temperaturkoeffizienten $\alpha = \frac{1}{R_{20}} \cdot \frac{R_{50} - R_{10}}{60} \left[\frac{1}{^\circ\text{C}} \right]$ aus dieser Arbeit (als Kreise) eingetragen*.

Die entsprechenden α -Messungen von CRITTENDEN und HOFFMAN an dünnen Aufdampf-Ni-Schichten sind durch kleine Dreiecke angegeben (die daneben ausgezogene Kurve stellt eine Korrektur von etwa $8 \text{ \AA}$

* Die Restwiderstände konnten durch Tief-Temperaturmessung [vgl. B, III, 1] oder bei den Schichten über $300 \text{ \AA}$ durch Anwendung der v. GERLACH, BITTEL, VELAYOS (l. c.) angegebenen Reduktionsformel $r_{II} = \frac{r_I - \lambda}{1 - \lambda}$ mit $\lambda = Z/R_{0I}$, ermittelt werden. (Anwendung dieser Formel auf dünnere Schichten — ohne Tief-Temperaturmessung — führt zu den in Fig. 18 durch Striche in Ordinatenrichtung angegebenen maximalen Fehlern.)

Oberflächenrauigkeit dar). Diese nichtkorrigierten α -Werte streben wie die nichtkorrigierten α -Werte dieser Arbeit (vgl. auch B, II, 1) mit abnehmender Schichtdicke — durch den hohen Restwiderstand — praktisch gegen Null.

Die gestrichelten Kurven (FUCHS und SONDHEIMER) sind theoretisch bestimmt ($p=0$: völlig diffuse Reflexion und $p=0,5$: 50% Totalreflexion der Elektronen an den Grenzflächen der Schicht).

Man erkennt, daß die theoretischen Kurven vor allem für nicht völlig diffuse Reflexion einem Grenzwert zustreben, der größer als Null ist.

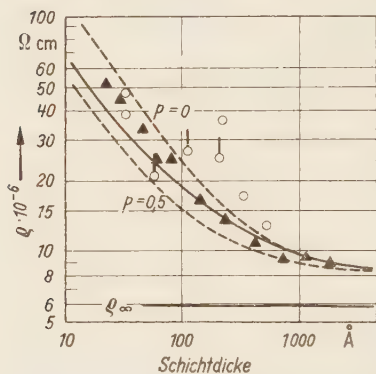


Fig. 18. Der spezifische elektrische Widerstand von dünnen Nickelschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke (○ Verfasser, ▲ CRITTENDEN und HOFFMAN, ----- theoretisch nach FUCHS und SONDHEIMER)

MAYER⁽¹⁷⁾, S. 228) gibt für den Fall völlig diffuser Reflexion der Elektronen an den Grenzflächen bei *sehr dünnen* Schichten den Ausdruck

$$\alpha = \alpha_{\infty} \frac{1}{\ln \frac{l_0}{d} + 0,4228}$$

an (l_0 = mittlere freie Weglänge, d = Schichtdicke), wonach — mit der Voraussetzung, $d/l_0 \leq 0,15$ — $\alpha \gg 0$ bleiben muß.

Fig. 18 zeigt die Darstellung der korrigierten spezifischen Widerstände dieser Arbeit (Kreise)*; sie liegen nahe bei den Werten von CRITTENDEN und HOFFMAN. — Auf

Grund der geometrischen Unsicherheit (Löcher in der Schicht) dürften die ρ -Werte noch mit erheblichen Fehlern behaftet sein.

6. Curie-Temperatur und Temperaturkoeffizient. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Abnahme des Temperaturkoeffizienten und der Abnahme der CT bei den dünnen Schichten ist nicht zu erwarten, da bereits kompaktes Ni nahe der CT bei abnehmender spontaner Magnetisierung ($-d\sigma/dt$) zunehmenden Temperaturkoeffizienten ($+dR/dt$) aufweist (vgl. ²¹).

Trotzdem kann man die schichtdickenbestimmte Abnahme der beiden Größen α und CT miteinander vergleichen. Fig. 19 zeigt eine Zusammenstellung von α und CT mit der Schichtdicke als Parameter. (Stellt man die entsprechenden Werte der Arbeiten von CRITTENDEN und HOFFMAN^{9,12} zusammen (Fig. 19, rechts), so ergibt sich das gleiche Bild.) Es ist eine deutliche Vergrößerung des Verhältnisses $\Delta CT/\Delta \alpha$ beim

* Vgl. Fußnote * auf S. 503.

²¹ GERLACH, W., u. K. SCHNEIDERHAN: Ann. Phys. 6, 772—784 (1930).

Übergang von den dicken (I) zu den dünnen (II) Schichten (unabhängig vom Restwiderstand) zu erkennen.

Die Darstellung bringt zum Ausdruck, daß die Verringerung der Schichtdicke bei Schichten unter etwa 30 Å auf den strukturgebundenen Ferromagnetismus einen weitaus größeren Einfluß ausübt als auf die elektrische Leitfähigkeit.

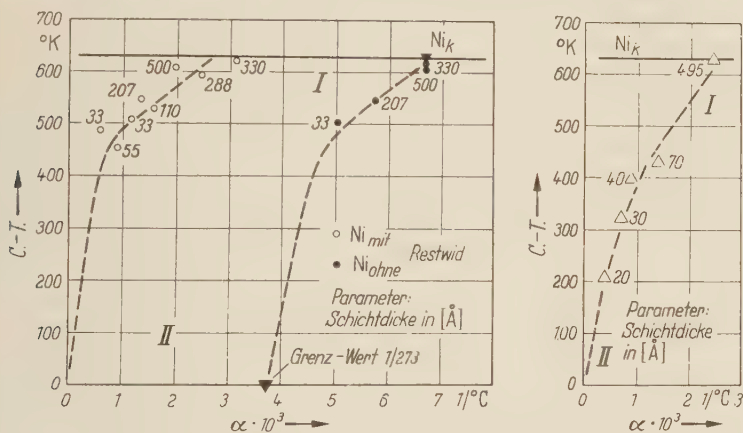


Fig. 19. Gegenüberstellung der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes mit den Curie-Temperaturen bei dünnen Nickelschichten (rechte Figur zusammengestellt aus CT- und α -Messungen von

$$\text{CRITTENDEN UND HOFFMAN für } \alpha = \frac{1}{R_{20}} \frac{R_{30} - R_{-10}}{60} \text{ } 1/^{\circ}\text{C})$$

7. Charakteristische Temperatur (DEBYE). Ein von SIMON²² ermittelter Wert der charakteristischen Temperatur für kompaktes Ni liegt bei etwa 370° K. Bis zu dieser Temperatur sind nur 12% der spontanen Magnetisierung (I - T -Kurve) bzw. 23% der inneren magnetischen Energie (I^2 - T -Kurve) abgebaut, die restlichen 88% (bzw. 77%) zerfallen in dem kleineren Bereich von 370 bis 630° K (CT).

(Dies läßt folgende Vorstellung zu: Vor Erreichen der charakteristischen Temperatur treten niedrige Frequenzen der Gitteratome auf, denen akustische Wellenlängen entsprechen, d.h. ganze Atomkomplexe schwingen gegeneinander. Nächste Nachbaratome bleiben im wesentlichen relativ zueinander in Ruhe, so daß die magnetische Ordnung nur wenig gestört wird. Erst bei Erreichen der charakteristischen Temperatur treten die dieser zugehörigen Grenzfrequenzen mit entsprechend kurzen Wellenlängen auf, die nun imstande sind, nächste Nachbarn in Unruhe zu versetzen und damit die spontane Magnetisierung zu zerstören.)

Bei 370° K liegt aber auch das Maximum der ferromagnetischen Widerstandsanomalie: $\delta r_{\max}$.

Betrachtet man dieses Zusammentreffen als nicht zufällig, so bedeutet bei den dünnen Ni-Schichten die Verschiebung von $\delta r_{\max}$ nach

²² SIMON, F.: Z. phys. Chem. **109**, 136 (1924).

tiefere Temperaturen ein Absinken der charakteristischen Temperatur (ϑ).

Ferner wird die Vermutung, daß allgemein bei dünnen Schichten neben α auch ϑ mit abnehmender Schichtdicke abnimmt, gestützt durch eine Gegenüberstellung von α (z.B. zwischen 0 und 100° C) und ϑ von verschiedenen kompakten Metallen (Fig. 20), wobei ϑ ebenfalls mit abnehmendem α abnimmt. (Im Falle der Ni-Schichten wäre die ϑ -Abnahme also zudem noch markiert durch den Ferromagnetismus.)

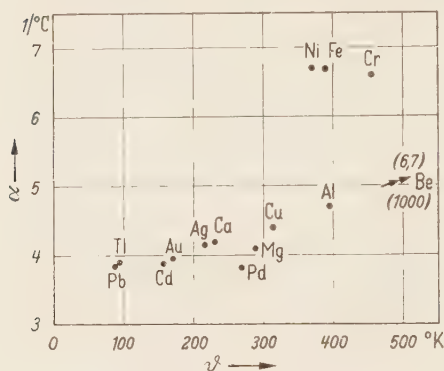


Fig. 20. Gegenüberstellung der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes mit den Debyeschen charakteristischen Temperaturen bei kompakten Metallen

Im Einmündungsgebiet zum absoluten Nullpunkt nimmt umgekehrt α mit abnehmendem ϑ zu.

(Bei großem ϑ wird der in Nähe des absoluten Nullpunktes noch eingefrorene Prozentsatz an Frequenzen größer, die Leitfähigkeitsbehinderung, d.h. der Widerstand daher kleiner sein²³.)

Ist umgekehrt — wie es auch im Falle der dünneren Ni-Schichten angenommen wird, ϑ klein, so wird ein entsprechend geringerer Frequenzprozentsatz eingefroren sein, so daß die Leitfähigkeitsstörung, d.h. der Widerstandsanstieg bei tieferen Temperaturen beginnt.)

In der bekannten reduzierten Darstellung: R/R_0 als Funktion von T/ϑ (GRÜNEISEN) zeigen die ferromagnetischen Metalle eine erhebliche Abweichung. Die entsprechend reduzierten Werte einer dünnen Ni-Schicht (mit verringertem Ferromagnetismus und einem mit $\delta r_{\max}$ verschoben angenommenen ϑ) liegen der Grüneisen-Geraden bedeutend näher.

Es ist denkbar, daß auch die experimentelle Behandlung des Problems der charakteristischen Temperatur durch Übergang vom kompakten Material zur dünnen Schicht aufschlußreich sein kann.

Zusammenfassung

1. An Ni-Legierungen mit 2 und 4% Cr bzw. mit 10 und 20% Cu sowie an dünnen Ni- und Pd-Aufdampfschichten (zwischen etwa 30 und 500 Å) wurde die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zwischen 400 und -185° C gemessen.

2. Der wahre Temperaturkoeffizient dR/dt der dünnen Ni-Schichten zeigte mehr oder weniger ausgeprägte Anomalien, wie sie am kompakten

²³ Vgl. GERLACH, W., H. BITTEL u. S. VELAYOS: l. c., S. 99.

Ferromagnetikum bei der Curie-Temperatur, deren Abnahme mit abnehmender Schichtdicke damit nachgewiesen werden konnte, auftreten.

3. Aus den Messungen folgte die Anwendbarkeit der Vogt-Matthiessenschen Regel bei dünnen Ni- und Pd-Schichten hinsichtlich strukturbedingter Restwiderstände, deren Elimination durch Extrapolation der r - t -Kurve eine Abnahme der ferromagnetischen Widerstandsanomalie mit abnehmender Schichtdicke erkennen läßt.

4. Unter Anlehnung an den von GERLACH, BITTEL und VELAYOS für reines kompaktes Ni eingeführten Pd-Vergleich gelang es, die ferromagnetische Widerstandsanomalie der Ni-Legierungen und der Ni-Schichten zu erfassen und auf Grund einer T/Θ -Reduktion vergleichbar mit der Anomalie des reinen kompakten Ni darzustellen. Hierbei zeigten sich die an Magnetisierungsmessungen bekannten Abweichungen der hochlegierten Proben und der dünneren Schichten vom reinen kompakten Nickel.

5. Die Beziehung zwischen ferromagnetischer Widerstandsanomalie und spontaner Magnetisierung ließ sich gemeinsam für reines Ni, die Legierungen und die Ni-Schichten durch den Ausdruck $\delta R/\delta R_{\max} = B(T/\Theta) \cdot (I/I_{\infty})^{1/n}$ annähern, wobei n mit zunehmender Schichtdicke abnehmend die Werte 1,75 (für etwa 30 bis 80 Å) und 1 (für etwa 140 ± 60 Å) durchläuft, um mit 0,5 (für etwa 200 Å und dicker) den Wert für das kompakte (reine und legierte) Material zu erreichen. $B(T/\Theta)$ ist zwischen $T/\Theta = 0,6$ und $T/\Theta = 0,95$ praktisch konstant und geht unterhalb $T/\Theta = 0,6$ nahezu linear gegen Null.

6. Die in Punkt 3 erwähnte Elimination des Restwiderstandes führt zur Ermittlung eines korrigierten Temperaturkoeffizienten, der sowohl für Ni als auch für Pd dem Grenzwert $\alpha = 1/273 \left[\frac{1}{^{\circ}\text{C}} \right]$ zustrebt.

7. Die Verringerung der Schichtdicke hat unterhalb etwa 30 Å auf den Ferromagnetismus einen weit größeren Einfluß als auf die elektrische Leitfähigkeit.

8. Es ergeben sich Anhaltspunkte für ein Absinken der Debyeschen charakteristischen Temperatur mit abnehmender Schichtdicke.

Herrn Professor Dr. WALTHER GERLACH danke ich für reges Interesse an dieser Arbeit und wertvolle Diskussion.

Aufdampfapparatur und einige Hilfsgeräte hat dankenswerterweise die Deutsche Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt.

Lebenslauf

Als Sohn des Kunstmalers Hermann Theodor Bauer und seiner Ehefrau Margarete wurde ich, Hermann Johannes Bauer, am 14. Dezember 1922 in München geboren. Nach Besuch der Volksschule und des Alten Realgymnasiums in München wurde mir im Rahmen der Einberufung zum Heeresdienst (1941) die Reife zuerkannt. Als Leutnant der Reserve kam ich 1945 verwundet in französische Gefangenschaft. Nach einem Jahr wurde ich in ein deutsches Lazarett (Tegernsee) überwiesen. Ende 1947 erfolgte meine Immatrikulation an der Ludwigs-Maximilians-Universität München. Ende 1948 mußte ich das Studium wegen erneuter Operationen bis zum Sommer 1949 unterbrechen. Anschließend legte ich meine Diplom-Vorprüfung für Physik ab. Nach meiner Aufnahme in das Physikalische Institut der Universität München (Ende 1949) mußte ich mich noch einmal einer Operation unterziehen. Seit 1951 bis jetzt war ich als Hilfsassistent im physikalischen Praktikum und nebenberuflich tätig.

